









BEST AVAILABLE COPY**RHODIUM AND IRIIDIUM COMPLEXES**

Patent number: WO2004026886
Publication date: 2004-04-01
Inventor: STOESSEL PHILIPP (DE); BACH INGRID (DE);
SPREITZER HUBERT (DE)
Applicant: COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS (DE);
STOESSEL PHILIPP (DE); BACH INGRID (DE);
SPREITZER HUBERT (DE)
Classification:
- international: **C07F15/00; C07F15/00;** (IPC1-7): C07F15/00
- european: C07F15/00N3; C07F15/00N6
Application number: WO2003EP09015 20030814
Priority number(s): DE20021038903 20020824

Also published as:

 WO2004026886 (A3)
 DE10238903 (A1)
 CN1678617 (A)

Cited documents:

 WO02060910
 WO0244189
 WO03079736
 WO03084973
 WO02081488
more >>

Report a data error here**Abstract of WO2004026886**

The invention relates to novel organometallic compound which are phosphorescent emitters. Said compounds are applicable as active components (= functional materials) in a variety of differing applications which can be included in the electronic industry in the widest sense. Said compounds are disclosed in the formulas (I), (Ia), (11) and (IIa).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. April 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/026886 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 15/00

BACH, Ingrid [DE/DE]; Gartenstrasse 2, 65812
Bad Soden (DE). SPREITZER, Hubert [DE/DE];
Bruno-Taut-Strasse 20, 68519 Viernheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009015

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. August 2003 (14.08.2003)

(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Industriepark Höchst, Geb.
F 821, 65926 Frankfurt (DE).

(25) Elnreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
102 38 903.9 24. August 2002 (24.08.2002) DE

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS
GmbH [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STÖSSEL, Philipp
[DE/DE]; Hortensien-Ring 17, 65929 Frankfurt (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: RHODIUM AND IRIIDIUM COMPLEXES

(54) Bezeichnung: RHODIUM-UND IRIIDIUM-KOMPLEXE

(57) Abstract: The invention relates to novel organometallic compound which are phosphorescent emitters. Said compounds are applicable as active components (= functional materials) in a variety of differing applications which can be included in the electronic industry in the widest sense. Said compounds are disclosed in the formulas (I), (Ia), (11) and (IIa):

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige metallorganische Verbindungen die Phosphoreszenz-Emitter sind. Derartige Verbindungen sind als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, einsetzbar. Die erfindungsgemässen Verbindungen werden durch die Formeln (I), (Ia), (11) und (IIa) beschrieben.

WO 2004/026886 A2

Beschreibung

Rhodium- und Iridium-Komplexe

Metallorganische Verbindungen - speziell Verbindungen der d^8 -Metalle - werden in naher Zukunft als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz als funktionelle Komponenten finden.

Bei den auf organischen Komponenten basierenden Organischen-Elektrolumineszenz-Vorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus vgl. US-A-4,539,507 und US-A-5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die erhältlichen Auto-Radios mit "Organischem Display" der Firma Pioneer belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Trotz allem sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

Eine Entwicklung hierzu, die sich seit einigen Jahren abzeichnet, ist der Einsatz von metallorganischen Komplexen, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6].

Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenz-Emittern eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplett-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für praktische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber

Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

Daneben muß der effiziente chemische Zugang zu den entsprechenden Organo-Metall-Verbindungen gegeben sein. Von besonderem Interesse sind dabei Organo-Rhodium- und Iridium-Verbindungen. Bei diesen ist vor allem unter Berücksichtigung des Rhodium- bzw. des Iridiumpreises von maßgebender Bedeutung, daß ein effizienter Zugang zu entsprechenden Derivaten ermöglicht wird.

Ein Schwachpunkt der bisher beschriebenen Phosphoreszenz-Emitter stellt deren schlechte Löslichkeit dar. So sind gerade in letzter Zeit häufig sogenannte Hybrid-Device-Strukturen erwogen worden, die die Vorteile der "small-molecule"-OLEDs mit denen der Polymer-OLEDs (PLEDs) verbinden. Dabei ist es besonders wichtig, die Verbindungen aus Lösung aufzubringen. Hierzu sind bereits mehrere Möglichkeiten beschrieben worden: (a) Aufbringen von reinen Schichten von "small-molecules" bzw. Triplett-Emittern, bzw. (b) Aufbringen von Blends (= Mischungen) dieser in polymeren bzw. niedermolekularen Matrices.

Erhoffte Vorteile dieser Hybrid-Strukturen sind nun unter anderem folgende:

- Das Aufbringen aus Lösung (v. a. mit Hilfe von hochaufgelösten Druckverfahren) dürfte langfristig deutliche Vorteile gegenüber dem heute gängigen Vakuum-Verdampfungsprozeß aufweisen, v. a. hinsichtlich Skalierbarkeit, Strukturierbarkeit, Beschichtungseffizienz und Ökonomie.
- Da derzeit noch keine polymeren Triplett-Emitter bekannt sind, können durch die Verwendung der Hybridstruktur die vorteilhaften Device-Eigenschaften der niedermolekularen Triplett-Emitter mit den vorteilhaften Aufbringungsmethoden der Polymere verknüpft werden.

Typische Phosphoreszenz-Emitter, wie sie bis dato berichtet wurden, sind metall-organische Komplexe, v. a. des Iridiums. Hier wird v. a. über Tris-(phenyl-pyridyl)-komplexe und Derivate berichtet.

Allerdings sind bisher nur – mit einer Ausnahme – Verbindungen beschrieben, die entweder Phenylpyridin direkt, oder mit Fluor, Methoxy oder ähnlichen Gruppen substituiertes Phenylpyridin, oder benzoanelliertes Phenylpyridin, als Liganden enthalten. Diese Komplexe weisen i. d. R. in gängigen Lösemitteln eine geringe

Löslichkeit auf (z. B. < 2 g/L, häufig deutlich kleiner 1 g/L; siehe auch Angaben in den Beispielen).

Einzig P. L. Burn et al. beschreiben ein dendrimer-artiges Derivat (Adv. Mater. **2002**, *14*, 975; Appl. Phys. Lett. **2002**, *80*, 2645), welches höhere Löslichkeiten aufzuweisen scheint. Allerdings ist in den bisher dazu erschienen Publikationen nicht aufgezeigt, wie diese Verbindung überhaupt zugänglich ist.

Aus dem oben gesagten, ergeben sich zwei wichtige Aufgaben für den weiteren Fortschritt auf dem Gebiet der phosphoreszenten OLEDs:

1. Es besteht ein großer Bedarf an gut löslichen Triplettemittern.
2. Diese müssen synthetisch gut zugänglich sein, da – wie oben bereits erwähnt – der Preis für die "Rohstoffe" bereits enorm hoch ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb 5'-Mono-, 5',5"-Bis- und 5',5'',5'''-Tris-aryl/heteroaryl-funktionalisierte tris-orthometallierte Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen, gemäß Verbindungen (I/Ia) oder (II/IIa). Über eine entsprechende Aryl/heteroaryl-Substitution können entscheidende Materialeigenschaften, wie u. a. die Wellenlänge der Phosphoreszenzemission d. h. die Farbe, die Phosphoreszenzquantenausbeute und die Redox- und Temperaturstabilität der Emitter, eingestellt werden.

Besonders wichtig, gerade im Zusammenhang mit dem o. g., ist dabei auch, daß gerade mit der hier vorliegenden Substitution, die Löslichkeit sehr stark verbessert werden kann (s. v. a. auch die Angaben im Experimentellen Teil). Dies ist v. a. für eine Verwendung mit der o. g. Hybridtechnik von entscheidender Bedeutung.

Die Klasse der 5'-Mono-, 5',5"-Bis- und 5',5'',5'''-Tris-aryl/heteroaryl-funktionalisierten tris-orthometallierten Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen - gemäß Verbindungen (I/Ia) oder (II/IIa)- ist, bis auf die oben genannte Ausnahme, neu und bisher in der Literatur nicht beschrieben worden, ihre effiziente Darstellung und Verfügbarkeit als Reinstoffe ist aber für eine Reihe von elektro-optischen Anwendungen von großer Bedeutung.

Wie oben berichtet, ist über die Synthese derartiger Verbindungen noch nicht berichtet worden; wodurch es selbst für den Fachmann schwer ist, die o. g. Resultate von Paul Burn et al. nachzuvollziehen.

Wie im folgenden beschrieben, haben wir ein überraschend einfaches, gut funktionierendes Verfahren zur Herstellung der o. g. neuen Verbindungen gefunden.

Als nächstliegender Stand der Technik für dieses Verfahren ist die übergangsmetallkatalysierte C-C-Kupplung von rein organischen Arylchloriden, -bromiden, -iodiden zu nennen, hier vor allem die Arbeiten von A. Suzuki et al., A. F. Littke et al., aber auch von S. P. Nolan et al.. Aus der großen Zahl von Veröffentlichungen zu diesem Reaktionstyp sei im folgenden auf einige ausgewählte Arbeiten verwiesen.

A. Suzuki et al., A. F. Littke et al. und J. P. Wolf et al. beschreiben die Nickel- und Palladium-katalysierte C-C-Kupplungsreaktion von organischen Arylhalogeniden mit Arylboronsäuren bzw. ihren Estern unter Verwendung von Phosphinliganden und einer Base [N. Miyaura, A. Suzuki Chem. Rev. **1995**, *95*, 2457; A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu J. Am. Chem. Soc. **2000**, *122*, 4020; J. P. Wolf, S. L. Buchwald Angew. Chem. **1999**, *111*, 2570]. Typischerweise werden bei diesen Reaktionstypen Umsätze von 70 - 99 % erreicht. Problematisch gestaltet sich die Reinigung der Rohprodukte, die häufig durch aufwendige chromatographische Verfahren erfolgt.

Neben den oben beschriebenen Verfahren sind Nickel- bzw. Palladium-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen zwischen rein organischen Arylhalogeniden und Arylboronsäuren bzw. ihren Estern unter Verwendung stickstoff-haltiger Ligandensysteme und einer Base, beschrieben worden. Als stickstoff-haltige Ligandensysteme haben sich Imidazol-2-ylidene bzw. deren protonierte Form, die Imidazolium-Salze, aber auch Amine bewährt [C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, J. Org. Chem. **1999**, *64*, 3804]. Auch hier werden mit einfachen Edukten typischerweise Umsätze von 50 - 99 % erreicht, wobei die Reinigung der Rohprodukte oft durch aufwendige chromatographische Verfahren erfolgt.

Die übergangsmetallkatalysierte Suzuki-Kupplung von koordinativ an ein Metallzentrum gebundenen Arylhalogeniden - d.h. von *Rhodium-* und *Iridium-organischen Arylhalogeniden* - wie sie im Folgenden beschrieben ist, ist neu und in der Literatur bisher nicht bekannt.

Es wurde überraschend gefunden, daß die neuen Aryl/heteroaryl-substituierten Organometallverbindungen (I/Ia) oder (II/IIa) - gemäß Schema 1 und 2 - ausgehend von den 5'-Mono-, 5',5"-Bis- und 5',5'',5'''-Tris-halogen-substituierten tris-orthometallierten Organo-Rhodium bzw. Organo-Iridium-Verbindungen (III) bzw. (IV), d. h. ausgehend von *metallorganischen Arylhalogeniden* - durch die übergangsmetallkatalysierte Umsetzung mit organischen Boronsäuren bzw. deren Estern, in Anwesenheit eines Phosphor- bzw. Stickstoff-haltigen Additivs und einer Base, sowie unter geeigneter Wahl der Reaktionsparameter wie Reaktionstemperatur, Reaktionsmedium, Konzentration und Reaktionszeiten reproduzierbar in etwa 90 - 98 % iger Ausbeute, ohne Verwendung chromatographischer Reinigungsverfahren, gegebenenfalls nach Umkristallisation, in Reinheiten von > 99 % nach NMR bzw. HPLC erhalten werden (siehe Beispiel 1-8). Die Herstellung der Organo-Rhodium bzw. Organo-Iridium-Verbindungen der Formel (III) bzw. (IV) wird in der noch nicht offengelegten Deutschen Anmeldeschrift DE 10109027.7 eingehend beschrieben.

Das oben beschriebene Verfahren zeichnet sich durch drei Eigenschaften besonders aus:

Erstens ist die übergangsmetallkatalysierte, selektive 5'-Mono-, 5',5"-Bis- und 5',5'',5'''-Tri-C-C-Kupplung von koordinativ gebundenen Arylhalogeniden des Rhodiums- und Iridiums - d.h. von *Rhodium-* und *Iridium-organischen Arylhalogeniden* - unerwartet und in dieser Form nicht bekannt.

Zweitens ist der hohe erzielte Umsatz, der sich in den reproduzierbar sehr guten Ausbeuten an isoliertem Produkt widerspiegelt, unerwartet und einzigartig für die Suzuki-Kopplung von koordinativ gebundenen Arylhalogeniden.

Drittens fallen die erhaltenen Verbindungen, ohne aufwendige chromatographische Reinigung, gegebenenfalls nach Umkristallisation, in sehr guten Reinheiten von > 99 % nach NMR bzw. HPLC an. Dies ist für die Verwendung in optoelektronischen Bauelementen, bzw. der Benutzung als Zwischenprodukte für die Darstellung entsprechender Verbindungen essentiell.

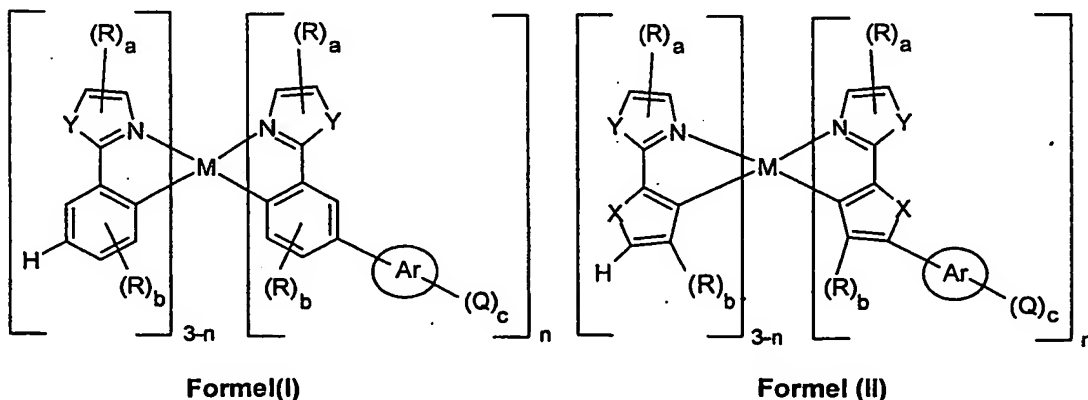
Wie oben geschildert, sind die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht vorbeschrieben und damit neu.

Diese erfindungsgemäßen Verbindungen weisen nun folgende Vorteile auf:

- Durch geeignete Substitution ist eine große Bandbreite von Emissionsfarben und Lagen der Energieniveaus einstellbar. Hierbei ist besonders darauf zu verweisen, daß gerade durch die große Variabilität von Aryl- und Heteroarylgruppen hier die Eigenschaften in einem sehr großen Bereich verschoben werden können.
- Durch entsprechende Seitenketten an den Aryl- oder Heteroarylresten bzw. durch diese selbst bereits (vgl. auch Daten im Experimentellen Teil), läßt sich die Löslichkeit der erzeugten Komplexe sehr weit erhöhen bzw. einstellen, ohne die sonstigen Eigenschaften negativ zu beeinflussen. Dies ist besonders deshalb bedeutend, da eine direkte Substitution an den direkt komplexierenden Kernen, häufig die Eigenschaften verändert, bzw. die synthetische Zugänglichkeit erschwert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit die Verbindungen gemäß Formel (I) und (II) (Schema 1),

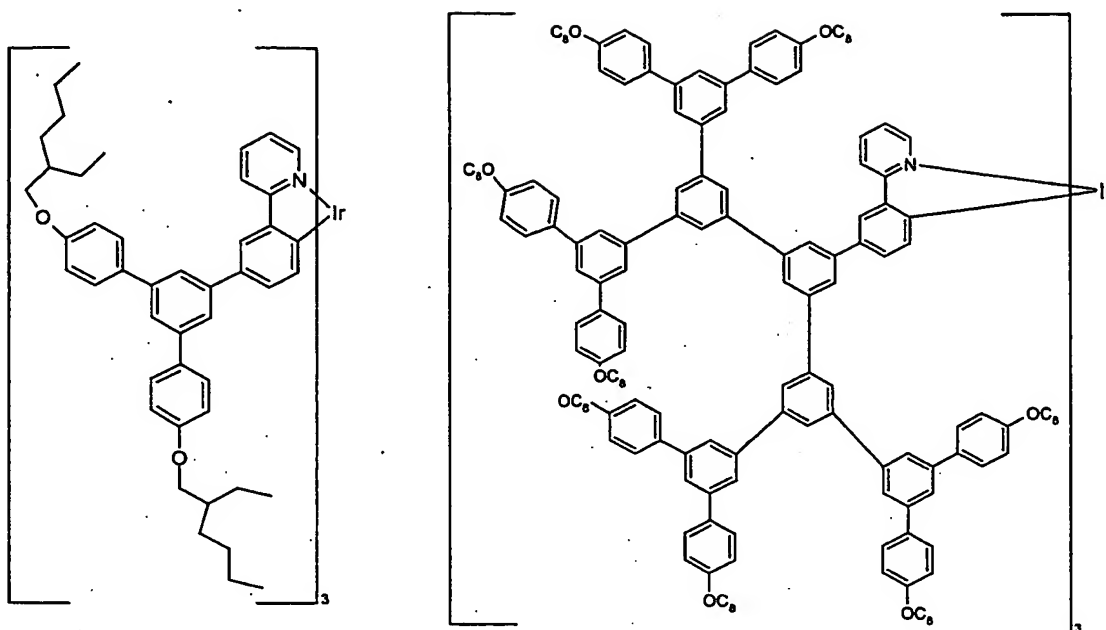
Schema 1



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- M Rh, Ir;
- X O, S, Se;
- Y S, O, R-C=C-R, R-C=N;
- R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR² - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- Ar eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen;
- Q ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten und steht für F, Cl, Br, I, CN, COOH, NH₂, OH, SH, NO₂, SO₃H, SiR₃ oder eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR²R³)⁺A⁻, oder -CONR⁴- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atome, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann;
- A⁻ ein einfach geladenes Anion oder dessen Äquivalent;
- R¹, R², R³, R⁴ sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
- a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2,
- b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1;
- c ist 0 bis 15, bevorzugt 0, 1, 2, 3, 4 oder 5, besonders bevorzugt 0, 1 oder 2;
- n ist 1, 2 oder 3;

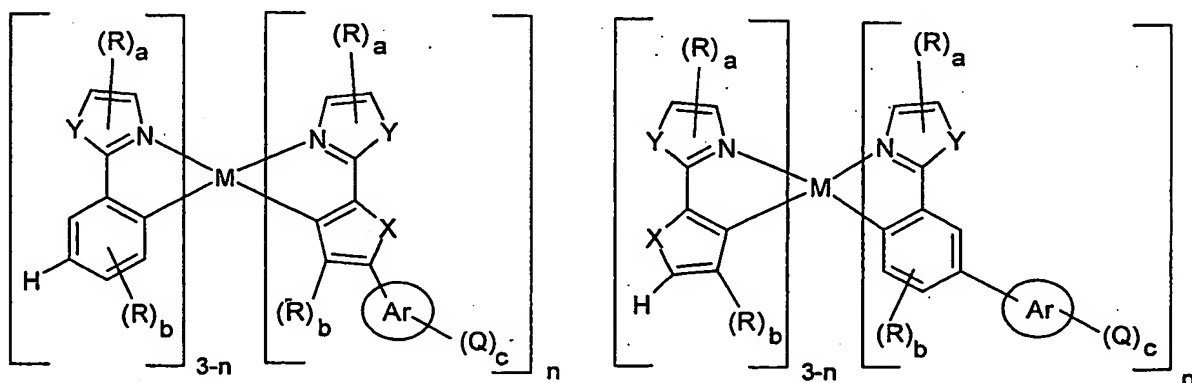
ausgenommen die Verbindungen:



worin C₈ für 2-Ethylhexyl steht.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sind solche Rh- bzw. Ir-Komplexe gemäß Schema 2, die gleichzeitig Liganden vom Typ wie bei Verbindungen (I) und solche von Verbindungen (II) aufweisen, d.h. gemischte Ligandensysteme. Diese werden durch die Formeln (Ia) und (IIa) beschrieben:

Schema 2



Formel (Ia)

Formel (IIa)

wobei die Symbole und Indizes M, X, Y, R, Ar, Q, A⁻, R¹, R², R³, R⁴, a, b, c und n die gleiche Bedeutungen wie in Anspruch 1 haben.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen (I), (Ia), (II) und (IIa), bei denen das Symbol $Y = O, S$ bedeutet.

Ebenfalls bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen (I), (Ia), (II) und (IIa), bei denen $Y = R-C=C-R, R-C=N-$ ist.

Ebenfalls bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen (I), (Ia), (II) und (IIa), bei denen $b = 0$ ist.

Ebenfalls bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen (I), (Ia), (II) und (IIa), bei denen $Ar =$ eine Arylgruppe bzw. $Ar =$ eine Heteroarylgruppe ist.

Ebenfalls bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen (I), (Ia), (II) und (IIa), bei denen der Rest Ar für Benzol, Toluol, Xylol, Fluorbenzol, Difluorbenzol, Biphenyl, 1,2- bzw. 1,3- bzw. 1,4-Terphenylen, Tetraphenylen, Naphthalin, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, 1,3,5-Triphenylbenzol, Pyren, Perylen, Chrysen, Triptycen, [2.2]Paracyclophan, Pyridin, Pyridazin, 4,5-Benzo-pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,3,5-Triazin, Pyrrol, Indol, 1,2,5- bzw. 1,3,4-Oxadiazol, 2,2'- bzw. 4,4'-Diazabiphenyl, Chinolin, Carbazol, 5,10H-Dihydro-phenazin, 10H-Phenoxazin, Phenothiazin, Xanthen, 9-Acridin, Furan, Benzofuran, Thiophen oder Benzothiophen steht.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen (I), (Ia), (II) und (IIa), bei denen Ar für Carbazol, N-Alkylcarbazol, N-Alkyl-phenoxazine, Phenothiazin und/oder Xanthen, insbesondere für Phenyl, 1- bzw. 2-Naphthyl, 1-, 2- bzw. 9-Anthracenyl, steht.

Bevorzugt sind weiterhin unsymmetrisch substituierte Arylreste Ar . Unsymmetrisch bedeutet hier, daß die Aryl-Fragmente inklusive der Substituenten keine C_2 -Symmetrie-Achse aufweisen, die durch die mit dem Metallkomplex verbindende Bindung geht. Grund für diese Bevorzugung ist, daß dadurch die Löslichkeit weiter erhöht werden kann.

Ebenfalls bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen (I), (Ia), (II) und (IIa), bei denen der Rest Q für F, Cl, Br, CN, NO₂ SiR₃ oder eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, wobei eine oder mehrere benachbarte CH₂-Gruppe durch -CF₂- ersetzt sein kann, steht.

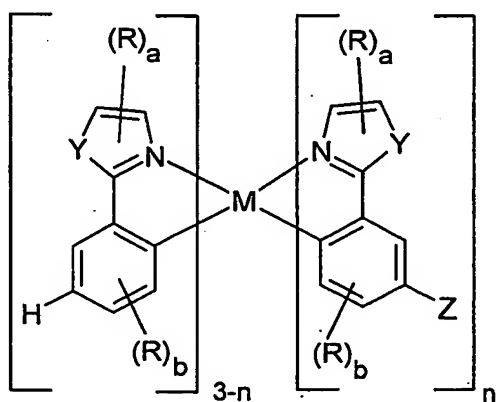
Des weiteren ist es auch möglich, daß einzelne Reste Q Gruppen tragen bzw. darstellen, welche z. B. photochemisch vernetzbar sind. Derartige Gruppen sind beispielsweise in der Anmeldeschrift WO 02/10129 offenbart.

Verwendung können solche Substituenten finden, wenn die entsprechenden Komplexe als Reinschicht aufgebracht werden und durch nachträgliches Vernetzen für weitere Verarbeitungsschritte vorbereitet werden sollen.

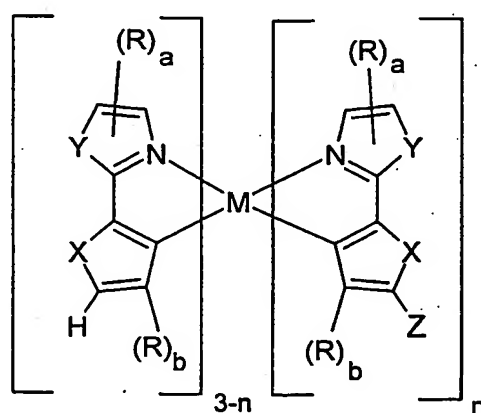
Ebenfalls bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen (I), (Ia), (II) und (IIa), bei denen für M = Ir steht.

Ebenfalls bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen (I), (Ia), (II) und (IIa), bei denen c größer oder gleich 1 ist.

Außerdem sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß den Formeln (I) bzw. (II), durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (III) bzw. (IV),



Formel (III)

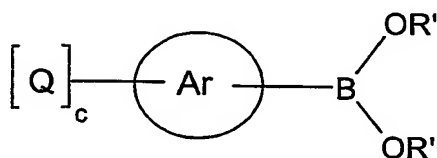


Formel (IV)

wobei die Symbole und Indizes M, X, Y, R, a, b und n die gleiche Bedeutungen wie für Formeln (I) und (II) besitzen, und:

Z Cl, Br oder I ist,

mit einer Arylboronsäure oder einem Arylboronsäureester der Formel (V)



Formel (V)

wobei die Symbole und Indizes Q, Ar und c die gleiche Bedeutungen wie in Anspruch 1 haben, und:

R' gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei mehrere Substituenten R' ein mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können,

in einem Reaktionsmedium und in Gegenwart eines Übergangsmetalls bzw. einer Übergangsmetallverbindung, eines Phosphor-haltigen bzw. Stickstoff-haltigen Additives und einer Base.

Im Sinne dieses Anmeldetextes soll dabei die Bezeichnung Arylboronsäure auch die entsprechenden Anhydride (cyclisch oder offenkettig) mit umfassen.

Erfindungsgemäße Übergangsmetalle bzw. Übergangsmetallverbindungen sind Nickel oder Nickelverbindungen bzw. Palladium oder Palladiumverbindungen.

Erfindungsgemäß sind Nickel bzw. Nickelverbindungen wie z.B. elementares Nickel, Nickelschwamm, Nickel auf Kieselgur, Nickel auf Aluminiumoxid, Nickel auf Silica, Nickel auf Kohle, Nickel(II)acetat, Nickel(II)acetylacetonat, Nickel(II)chlorid, -bromid, iodid, Additionsverbindungen des Typs NiL_2X_2 wobei X Chlor, Brom, Iod und L einem neutralen Liganden wie z. B. Ammoniak, Acetonitril, Propionitril, Benzonitril, entspricht, Nickel(II)nitrat, Nickel(II)sulfat, Nickel(II)oxalat, Bis-cyclooctadiennickel(0).

Erfindungsgemäß sind Palladium bzw. Palladiumverbindungen wie z.B. elementares Palladium, Palladiumschwamm, Palladiumschwarz, Palladium auf Aktivkohle, Palladium auf Aluminiumoxid, Palladium auf Silica, Palladium auf Alkali- bzw. Erdalkalicarbonaten wie Natrium-, Kalium-, Calcium-, Strontium- oder Bariumcarbonat, Palladium auf Strontium- oder Bariumsulfat, bzw. Palladiumverbindungen wie z.B. Palladium(II)acetat, Palladium(II)trifluoroacetat, Palladium(II)propionat, Palladium(II)acetylacetonat, Palladium(II)chlorid, -bromid, -iodid, Additionsverbindungen des Typs PdL_2X_2 wobei X Chlor, Brom, Iod und L einem neutralen Liganden wie z. B. Ammoniak, Acetonitril, Propionitril, Benzonitril, Cyclooctadien entspricht, Palladium(II)nitrat, Palladium(II)sulfat, Palladium(II)tetramin acetat, Palladium(II)tetrakis(acetonitril)-tetrafluoroborat, Tetrakis(triphenylphosphino)palladium(0) und Tris-(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0).

Das erfindungsgemäße molare Verhältnis von Nickel, einer Nickelverbindung, Palladium oder einer Palladiumverbindung zu den Verbindungen (III) bzw. (IV) beträgt $0.1 n : 1$ bis $0.00001 n : 1$.

Erfindungsgemäß wird als Phosphor-haltiges Additiv ein Phosphin verwendet.

Erfindungsgemäße Phosphin-Liganden sind aus der Gruppe der Tri-Aryl-Phosphine, Di-Aryl-Alkyl-Phosphine, Aryl-Dialkyl-Phosphine, Trialkyl-Phosphine, Tri-Hetaryl-Phosphine, Di-Hetaryl-Alkyl-Phosphine, Hetaryl-Dialkyl-Phosphine, Di-Aryl-Hetaryl-Phosphine, Aryl-Di-Hetaryl-Phosphine, wobei die Substituenten am Phosphor gleich oder verschieden, chiral oder achiral sein können wobei ein oder mehrere der Substituenten die Phosphorgruppen mehrerer Phosphine verknüpfen können und wobei ein Teil dieser Verknüpfungen auch ein oder mehrere Metallatome sein können, so z.B. Triphenylphosphin, Tri-*o*-tolylphosphin, Tri-mesitylphosphin, Tri-*o*-anisylphosphin, Tri-(2,4,6-trismethoxyphenyl)phosphin, *Tert*-butyl-di-*o*-tolylphosphin, Di-*tert*-butyl-*o*-tolylphosphin, Dicyclohexyl-2-biphenylphosphin, Di-*tert*-butyl-2-biphenylphosphin, Triethylphosphin, Tri-*iso*-propyl-phosphin, Tri-cyclohexylphosphin, Tri-*tert*-butylphosphin, Tri-*tert*-pentylphosphin, Bis(di-*tert*-butylphosphino)methan, 1,1'-Bis(di-*tert*-butylphosphino)ferrocen.

Besonders bevorzugt sind die Phosphine Tri-*o*-tolylphosphin, Dicyclohexyl-2-biphenylphosphin, Di-*tert*-butyl-2-biphenylphosphin, Tri-*tert*-butylphosphin und Tri-*tert*-pentylphosphin.

Erfindungsgemäß werden als Stickstoff-haltige Additive Imidazolium-Salze, Imidazol-2-ylidene bzw. Amine und Aminocarbonsäuren verwendet.

Bevorzugt werden als stickstoff-haltige Additive Imidazolium-Salze wie z. B. 1,3-Bis(phenyl)imidazolium hydrochlorid, 1,3-Bis(2-methylphenyl)imidazolium hydrochlorid, 1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)imidazolium hydrochlorid, 1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolium hydrochlorid, 1,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazolium hydrochlorid, 1,3-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenyl)imidazolium hydrochlorid, bzw. Imidazol-2-ylidene wie z. B. 1,3-Bis(phenyl)imidazol-2-yliden, 1,3-Bis(2-methylphenyl)imidazol-2-yliden, 1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)imidazol-2-yliden, 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden, 1,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)imidazol-2-yliden, 1,3-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenyl)imidazol-2-yliden, bzw. aromatische Amine und Aminocarbonsäuren wie Pyridin, Lutidin, 2,2'-Bipyridyl, oder Chinolin oder α -, β -, γ , δ -Aminocarbonsäuren bzw. deren N-alkylierte Formen bzw. deren Natrium- oder Kaliumsalze so z. B. Anthranilsäure, Dimethylantranilsäure, 2-Pyridincarbonsäure, Dimethylglycin, Dimethylaminobuttersäure oder 3-Indolylessigsäure verwendet.

Das erfindungsgemäße molare Verhältnis des Phosphor- bzw. Stickstoff-haltigen Additives zu Nickel, einer Nickelverbindung, Palladium oder einer Palladiumverbindung beträgt 0.5 : 1 bis 1000 : 1.

Erfindungsgemäße Basen sind organische Base wie z. B. Alkali- und Erdalkalimetall-Alkoholate so z. B. Lithium-, Natrium, Kalium-, Magnesium-, Strontium- und Barium-methanolat, -ethanolat, -propanolat, -butanolat, -*iso*-propanolat, -*iso*-butanolat, -*sec*-butanolat, -*tert*-butanolat, -phenolat, organische Amine wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Di-*iso*-propylamin, N-Ethyl-di-*iso*-propylamin, Morpholin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, Pyridin, 2-, 3-, 4- Methylpyridin, Lutidin oder Collidin, Tetraalkylammoniumhydroxide so z.B.

Tetramethyl-, Tetraethyl-, Tetrapropyl- und Tetrabutylammoniumhydroxid, Alkali- und Erdalkalimetall-Carboxylate so z. B. Lithium-, Natrium, Kalium-, Magnesium-, Strontium- und Barium-formiat, -acetat, -propionat, -butyrat, -oxalat, oder -benzoat oder Mischungen der genannten Basen.

Ebenfalls erfindungsgemäße Basen sind anorganische Basen wie z. B. Ammoniak, Alkali- und Erdalkalimetall-Oxide so z. B. Lithium-, Natrium, Kalium-, Magnesium-, Strontium- und Barium-oxid, Alkali- und Erdalkalimetall-hydroxide so z. B. Lithium-, Natrium, Kalium-, Magnesium-, Strontium- und Barium-hydroxid, Alkali- und Erdalkalimetall-carbonate so z. B. Lithium-, Natrium, Kalium-, Cäsium-, Magnesium-, Strontium- und Bariumcarbonat, Alkalimetall-hydrogencarbonate so z. B. Lithium-, Natrium, Kalium-, Cäsiumhydrogencarbonat, Alkalimetall-phosphate, hydrogenphosphate, dihydrogenphosphate so z. B. Lithium-, Natrium-, Kalium-phosphat, -hydrogenphosphat, -dihydrogenphosphat, Alkali- und Erdalkalifluoride wie Lithium-, Natrium, Kalium-, Cäsium-, Magnesium-, Strontium- und Bariumfluorid oder Mischungen der genannten Basen.

Das erfindungsgemäße molare Verhältnis der organischen oder anorganischen Base zu den Verbindungen (III) bzw. (IV) beträgt $0.5\ n : 1$ bis $100\ n : 1$.

Erfindungsgemäße Reaktionsmedien sind protische oder aprotische, halogenfreie oder halogenierte Lösemittel so z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol oder Propylenglykol, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril, Ether wie Diethylether, THF oder Dioxan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, *o*-, *m*-, *p*-Xylol oder ein Gemisch der isomeren Xylole, Mesitylen, Anisol, Nitrobenzol oder Chlorbenzol, N,N-Dialkylamide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidinon, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Sulfone wie Dimethylsulfon oder Sulfolan, oder Mischungen der genannten Lösungsmittel.

Dem organischen Reaktionsmedium kann gegebenenfalls Wasser zugesetzt werden, wobei je nach verwendetem organischen Lösungsmittel die Reaktion einphasig oder auch zweiphasig durchgeführt wird.

Erfindungsgemäß wird die Umsetzung im Temperaturbereich von 20°C bis 200°C, bevorzugt bei 60°C bis 150°C durchgeführt.

Erfindungsgemäß liegt die Konzentration der Rhodium-haltigen bzw. Iridium-haltigen Edukte - Verbindungen (III) bzw. Verbindungen (IV) - im Bereich von 0.0005 mol/l bis 2 mol/l, besonders bevorzugt im Bereich von 0.002 mol/l bis 0.5 mol/l.

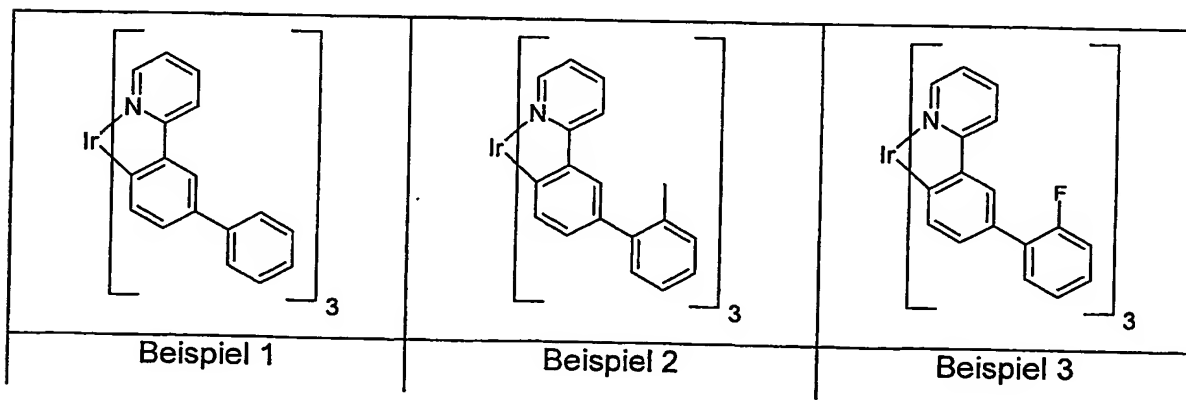
Erfindungsgemäß können die Rhodium-haltigen bzw. Iridium-haltigen Edukte gelöst oder suspendiert im Reaktionsmedium vorliegen.

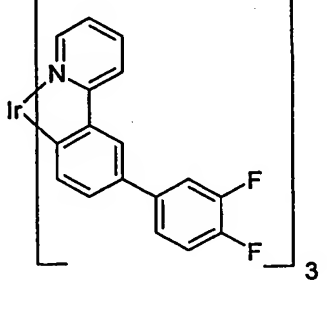
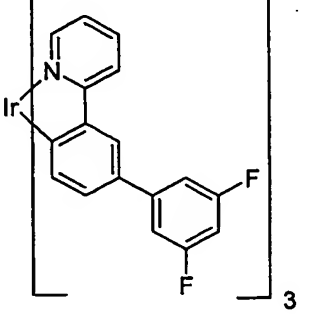
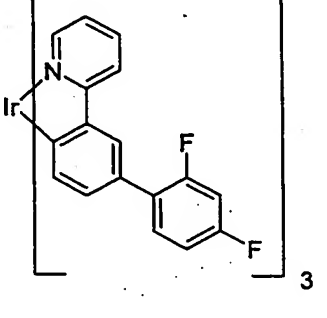
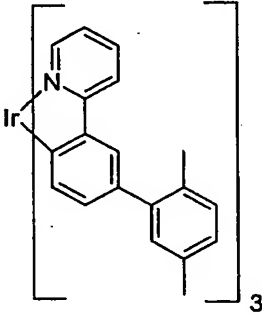
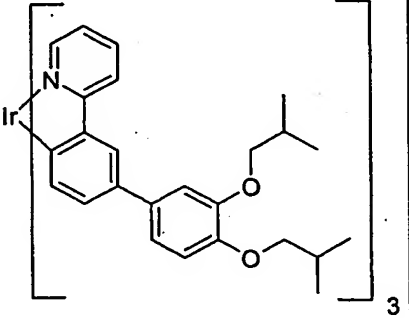
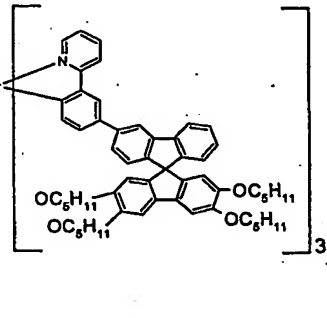
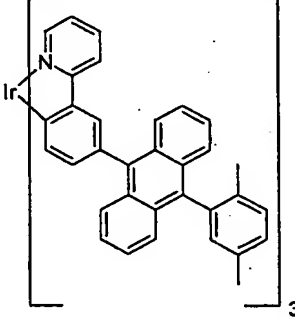
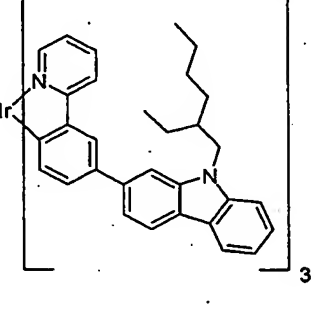
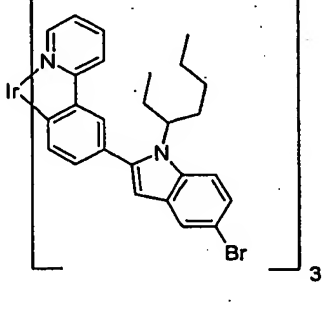
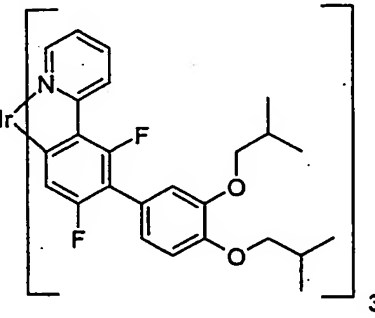
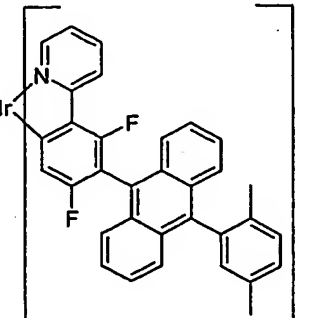
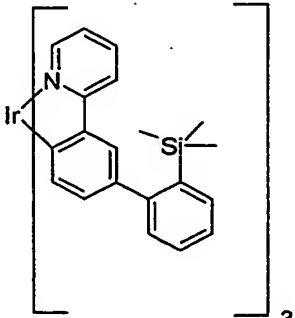
Erfindungsgemäß wird die Reaktion innerhalb von 1 Stunde bis zu 100 Stunden durchgeführt, bevorzugt innerhalb von 1 h bis 60 h.

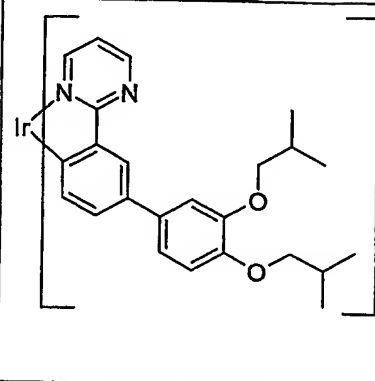
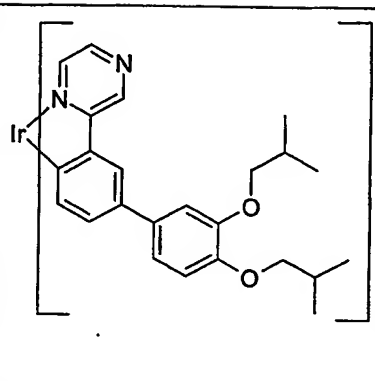
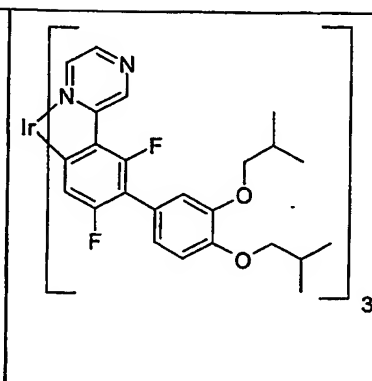
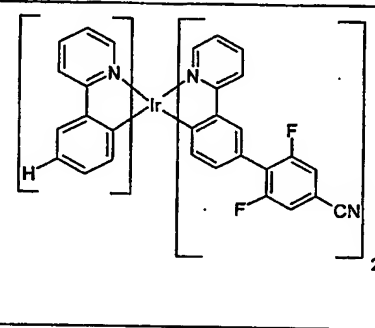
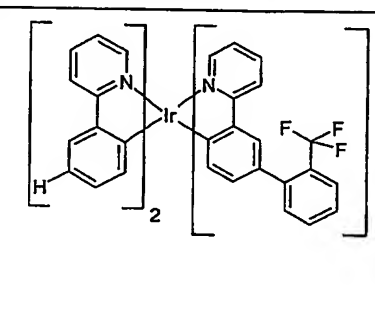
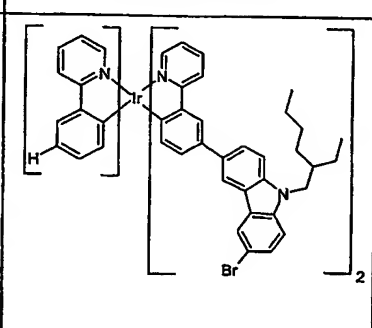
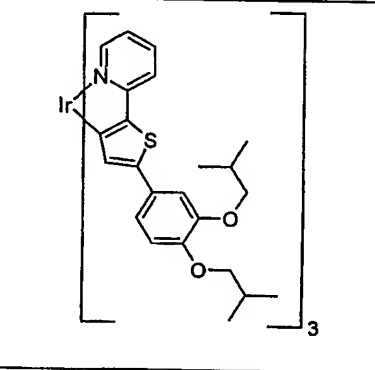
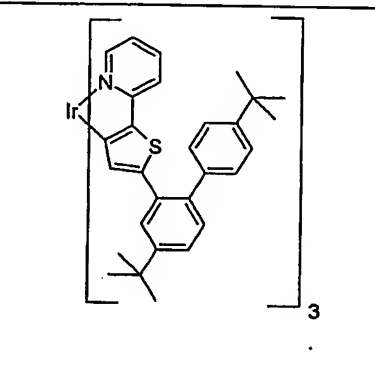
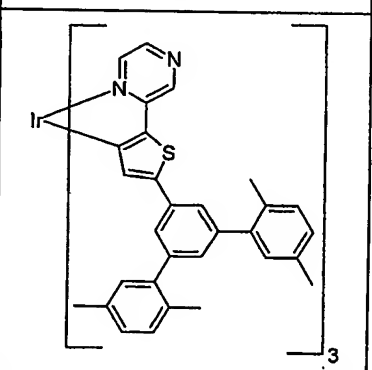
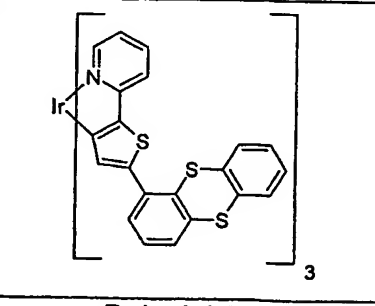
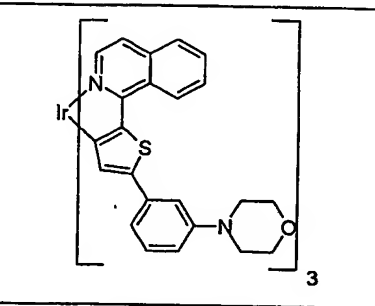
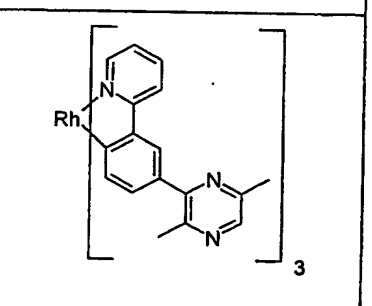
Erfindungsgemäß kann die Reaktion unter Zusatz von inerten Mahlkörpern wie z. B. Keramik-, Glas- oder Metallkugeln oder Pall- oder Raschig-Ringen durchgeführt werden.

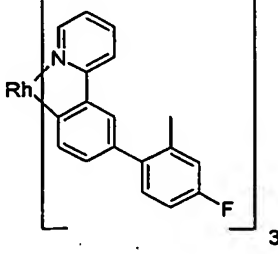
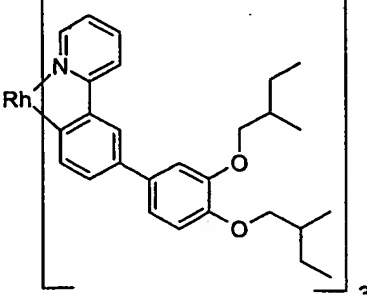
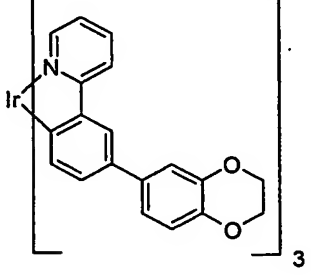
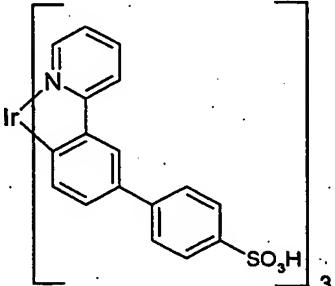
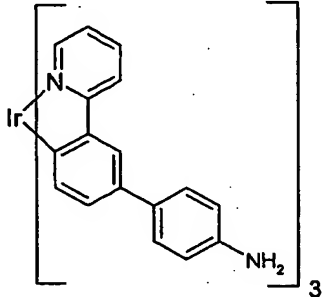
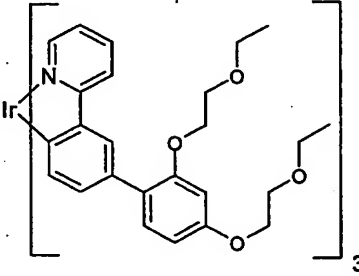
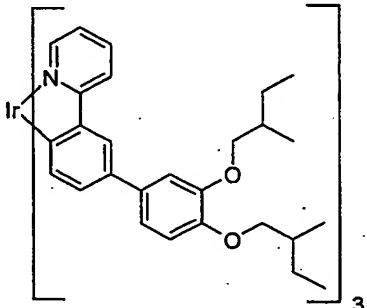
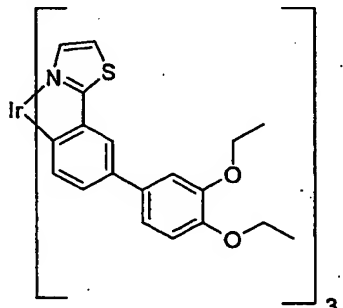
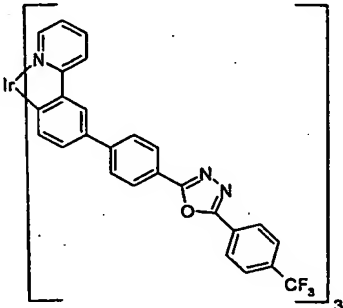
Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I), (Ia), (IIa) bzw. (II) erfolgt mittels des vorstehend beschriebenen Verfahrens und führt zu Verbindungen mit einer Reinheit (mittels $^1\text{H-NMR}$ und/oder HPLC bestimmt) mehr als 99%.

Mit den hier erläuterten Synthesemethoden lassen sich unter anderem die im folgenden dargestellten Beispiele für Verbindungen (I), (Ia), (IIa) bzw. (II) herstellen.



		
Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
		
Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9
		
Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12
		
Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15

		
Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18
		
Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21
		
Beispiel 22	Beispiel 23	Beispiel 24
		
Beispiel 25	Beispiel 26	Beispiel 27

		
Beispiel 28	Beispiel 29	Beispiel 30
		
Beispiel 31	Beispiel 32	Beispiel 33
		
Beispiel 34	Beispiel 35	Beispiel 36

Für die Anwendung der erfindungsgemäßen Materialien in den bereits o. g. und auch unten noch erläuterten elektronischen Bauelementen, kann es nun vorteilhaft sein, diese in weitere Materialien einzumischen.

Besonders bevorzugt ist hierbei das Einmischen in polymere Verbindungen.

Deshalb ist ein weiterer Bestandteil der vorliegenden Erfindung Mischungen von einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I/Ia), und/oder (II/IIa) gemäß den Ansprüchen 1 und 2 mit nicht konjugierten, teilkonjugierten oder konjugierten Polymeren.

Beispiele für diese Polymere, die sich zum Mischen eignen, sind solche aus der Gruppe der Polyfluorene, Poly-spirobifluorene, Poly-para-phenylene, Poly-para-phenylenevinylene, Poly-carbazole, Poly-vinylcarbazole, Polythiophene oder auch aus Copolymeren, die mehrere der hier genannten Einheiten aufweisen.

Da die Beschichtung bevorzugt aus Lösung geschieht, ist es bevorzugt, daß die entsprechenden Polymere in organischen Lösemitteln löslich sind.

Es ist auch möglich, die erfindungsgemäßen Materialien mit nicht-polymeren Materialien zu mischen. Des weiteren kann es noch Vorteile bringen, Mehrkomponenten-Mischungen, enthaltend erfindungsgemäße Materialien, Polymere und weitere niedermolekulare Materialien zu verwenden.

Eine weitere Möglichkeit besteht auch darin, die so erhaltenen erfindungsgemäßen Verbindungen - z.B. Verbindung gemäß den Beispielen 12 und 21 –nun als Co-Monomere in konjugierte oder auch teilkonjugierte Polymere mit ein-zu-polymerisieren. So können sie u. a. in lösliche Polyfluorene (z. B. gemäß EP-A-842208 oder WO 00/22026), Poly-spirobifluorene (z. B. gemäß EP-A- 707020), Poly-para-phenylene (z. B. gemäß WO 92/18552), Poly-carbazole, Polythiophene (z. B. gemäß EP-A-1028136) oder auch Copolymere die mehrere der hier genannten Einheiten aufweisen, durch Polymerisation inkorporiert werden.

Diese Polymere finden Verwendung als aktive Komponenten in elektronischen Bauteilen, wie z. B. Organischen Leuchtdioden (OLEDs), Organischen Integrierten Schaltungen (O-ICs), Organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), Organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), Organischen Solarzellen (O-SCs) oder auch Organische Laserdioden (O-Laser).

Die in EP-A-842208 und WO 00/22026 offenbarten Polyfluorene sind Bestandteil dieser Beschreibung.

Die in EP-A-707020 offenbarten Poly-spirobifluorene sind Bestandteil dieser Beschreibung.

Die in WO 92/18552 offenbarten Poly-para-phenylene sind Bestandteil dieser Beschreibung.

Die in EP-A-1028136 offenbarten Polythiophene sind Bestandteil dieser Beschreibung.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf beschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Komplexe herstellen bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

Beispiele

1. Synthese von symmetrisch und asymmetrisch funktionalisierten tris-ortho-metallierten Organo-Rhodium- bzw. Organo-Iridium-Verbindungen:

Die nachfolgenden Synthesen wurden - sofern nicht anders angegeben - in unter einer Schutzgasatmosphäre getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Edukte wurden von ALDRICH [Benzolboronsäure, 2-Methylbenzolboronsäure, 2-Fluorbenzolboronsäure, 2,4-Difluorbenzolboronsäure, 3,4-Difluorbenzolboronsäure, 3,5-Difluorbenzolboronsäure, 2,5-Dimethylphenylboronsäure, Kaliumphosphat wasserfrei, Palladium(II)acetat, Tri-*o*-tolylphosphin] bezogen. 3,4-Bis-butoxy-benzolboronsäure wurde nach der offengelegten Anmeldung WO 01/34722 A1, *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-bromphenyl)- κ C]-iridium(III) wurde wie in WO 02/068435 beschrieben, dargestellt.

Beispiel 1: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-(phenyl)phenyl)- κ C]-iridium(III)

Eine Mischung von 8.92 g (10 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-bromphenyl)- κ C]-iridium(III), 5.12 g (42 mmol) Benzolboronsäure, 13.37 g (63 mmol) Tri-kaliumphosphat (wasserfrei), wurde mit einer Lösung von 182.62 mg (0.6 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin in 160 ml Dioxan und mit einer Lösung von 22.44 mg (0.1 mmol) Palladium(II)acetat in 160ml Toluol und 150ml Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wurde- unter gutem Rühren mit einem KPG-Rührer - 60 h auf 85°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen. Die Phasen wurden getrennt, und die organische Phase auf 50 ml eingeeengt. Anschließend wurde die Lösung auf 150ml Ethanol gegossen. Der so erhaltene gelbe, mikrokristalline Niederschlag wurde abfiltriert (P4) und dreimal mit je 100 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum (60°C, 10⁻⁴ mbar) getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.0 % nach ¹H-NMR und HPLC - betrug 8.31g- 8.54g entsprechend 94.2 - 96.8 %.

¹H-NMR (DMSO): [ppm] = 8.39 - 8.38 (br. m, 3H), 8.10 (d, 3 H), 7.87-7.84 (br. m, 3 H), 7.71-7.69 (br m, 6 H), 7.56-7.55 (br. m, 3 H), 7.41-7.38 (br. m, 6 H), 7.27-7.24 (m, 3 H), 7.20 - 7.18 (m, 3 H), 7.10-7.08 (m, 3 H), 6.86-6.85(m, 3 H).

Beispiel 2: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-(*o*-tolyl)phenyl)- κ C]-iridium(III)

Eine Mischung von 8.92 g (10 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-bromphenyl)- κ C]-iridium(III), 8.56 g (63 mmol) 2-Methylbenzolboronsäure, 13.37 g (63 mmol) Tri-kaliumphosphat (wasserfrei) wurde mit einer Lösung von 182.62 mg (0.6 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin in 160 ml Dioxan und mit einer Lösung von 22.44 mg (0.1 mmol) Palladium(II)acetat in 160ml Toluol und 150ml Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wurde- unter gutem Rühren mit einem KPG-Rührer - 60 h auf 85°C erhitzt. Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.0 % nach ¹H-NMR und HPLC - betrug 8.66 g-8.84 g entsprechend 93.7 - 95.4 %.

¹H-NMR (DMSO): [ppm] = 8.26 - 8.24 (br. m, 3H), 7.83 - 7.79 (br. m, 3 H), 7.76 - 7.75 (m, 3 H), 7.58 - 7.57 (m, 3 H), 7.25 - 7.17 (br. m, 15 H), 6.84 - 6.82 m, 3 H), 6.76 - 6.74 (m, 3 H), 2.27 (s, 9 H).

Beispiel 3: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-(2-fluorphenyl)phenyl)- κ C]-iridium(III)

Eine Mischung von 8.92 g (10 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-bromphenyl)- κ C]-iridium(III), 5.87 g (42 mmol) 2-Fluorbenzolboronsäure, 13.37 g (63 mmol) Trikaliumphosphat (wasserfrei) wurde mit einer Lösung von 182.62 mg (0.6 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin in 160 ml Dioxan und mit einer Lösung von 22.44 mg (0.1 mmol) Palladium(II)acetat in 160ml Toluol und 150ml Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter gutem Rühren mit einem KPG-Rührer - 60 h auf 85°C erhitzt. Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.0 % nach ¹H-NMR und HPLC - betrug 9.04 g - 9.16 g entsprechend 96.5 – 97.8 %.

¹H-NMR (DMSO): [ppm] = 8.28 - 8.27 (br. m, 3H), 7.97 (br s, 3 H), 7.87 - 7.83 (br. m, 3 H), 7.59 - 7.54 (br. m, 6 H), 7.33 - 7.30 (br. m, 3 H), 7.25 - 7.20 (br. m, 9 H), 6.98 - 6.96 (m, 3 H), 6.87 – 6.86 (m, 3 H).

Beispiel 4: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-(3,4-difluorphenyl)phenyl)- κ C]-iridium(III)

Eine Mischung von 8.92 g (10 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-bromphenyl)- κ C]-iridium(III), 6.63 g (42 mmol) 3,4-Difluorbenzolboronsäure, 13.37 g (63 mmol) Trikaliumphosphat (wasserfrei) wurde mit einer Lösung von 182.62 mg (0.6 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin in 160 ml Dioxan und mit einer Lösung von 22.44 mg (0.1 mmol) Palladium(II)acetat in 160ml Toluol und 150ml Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter gutem Rühren mit einem KPG-Rührer - 60 h auf 85°C erhitzt. Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.0 % nach ¹H-NMR und HPLC - betrug 9.16 g - 9.47 g entsprechend 92.5 - 95.6 %.

¹H-NMR (DMSO): [ppm] = 8.45 - 8.43 (br. m, 3H), 8.14 (br s, 3 H), 7.89 - 7.86 (br. m, 3 H), 7.85 - 7.79 (br. m, 3 H), 7.56 - 7.55 (m, 6 H), 7.45 - 7.40 (br. m, 3 H), 7.21 - 7.19 (br. m, 3 H), 7.10 - 7.08 (br. m, 3 H), 6.82 - 6.81 (m, 3H).

Beispiel 5: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-(3,5-difluorphenyl)phenyl)- κ C]-iridium(III)

Eine Mischung von 8.92 g (10 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-bromphenyl)- κ C]-iridium(III), 6.63 g (42 mmol) 3,5-Difluorbenzolboronsäure, 13.37 g (63 mmol) Trikaliumphosphat (wasserfrei) wurde mit einer Lösung von 182.62 mg (0.6 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin in 160 ml Dioxan und mit einer Lösung von 22.44 mg (0.1 mmol)

Palladium(II)acetat in 160ml Toluol und 150ml Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wurde- unter gutem Rühren mit einem KPG-Rührer - 60 h auf 85°C erhitzt. Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.0 % nach ¹H-NMR und HPLC - betrug 9.64 g - 9.75 g entsprechend 97.3 - 98.4 %.

¹H-NMR (DMSO): [ppm] = 8.50 - 8.48 (br. m, 3H), 8.21 - 8.20 (br. d, 3 H), 7.90 - 7.87 (br. m, 3 H), 7.55 - 7.54 (m, 3 H), 7.51 - 7.49 (br. m, 6 H), 7.25 - 7.21 (br. m, 3 H), 7.18 - 7.14 (m, 3 H), 7.09 - 7.05 (br. m, 3 H), 6.83 - 6.80 (m, 3H).

Beispiel 6: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)(5-(2,4-difluorphenyl)phenyl)-κC]-*iridium*(III)

Eine Mischung von 8.92 g (10 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)(5-bromphenyl)-κC]-iridium(III), 6.63 g (42 mmol) 2,4-Difluorbenzolboronsäure, 13.37 g (63 mmol) Trikaliumphosphat (wasserfrei) wurde mit einer Lösung von 182.62 mg (0.6 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin in 160 ml Dioxan und mit einer Lösung von 22.44 mg (0.1 mmol) Palladium(II)acetat in 160ml Toluol und 150ml Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wurde- unter gutem Rühren mit einem KPG-Rührer - 60 h auf 85°C erhitzt. Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.0 % nach ¹H-NMR und HPLC - betrug 9.45 g - 9.59 g entsprechend 95.4 - 96.8 %.

¹H-NMR (DMSO): [ppm] = 8.29 - 8.27 (br. m, 3H), 7.95 (br s, 3 H), 7.87 - 7.83 (br. m, 3 H), 7.63 - 7.59 (br m, 3 H), 7.55 - 7.54 (br. m, 3 H), 7.30 - 7.23 (br. m, 3 H), 7.22 - 7.20 (m, 3 H), 7.14 - 7.11 (br. m, 3 H), 6.94 - 6.92 (br. m, 3H), 6.85 - 6.84 (m, 3H)

**Beispiel 7: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-(2,5-dimethylphenyl)phenyl)- κ C]-
iridium(III)**

Eine Mischung von 8.92 g (10 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-bromphenyl)- κ C]-iridium(III), 9.29 g (62 mmol) 2,5-Dimethylbenzolboronsäure, 13.37 g (63 mmol) Trikaliumphosphat (wasserfrei) wurde mit einer Lösung von 182.62 mg (0.6 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin in 160 ml Dioxan und mit einer Lösung von 22.44 mg (0.1 mmol) Palladium(II)acetat in 160ml Toluol und 150ml Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wurde- unter gutem Rühren mit einem KPG-Rührer - 48 h auf 85°C erhitzt. Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.0 % nach ¹H-NMR und HPLC - betrug 9.24 g - 9.33 g entsprechend 95.6 -96.5 %.

¹H-NMR (DMSO): [ppm] = 8.49 - 8.23 (br. m, 3H), 7.82 -7.78 (br. m, 3 H), 7.74 - 7.73 (m, 3 H), 7.57 - 7.56 (m, 3 H), 7.19 - 7.17 (br. m, 3 H), 7.12 - 7.11 (m, 3 H), 7.05 (br s, 3 H), 7.00 - 6.98 (br. m, 3 H), 6.82 - 6.81 (d, 3 H), 6.75 - 6.73 (br. m , 3 H), 2.26 (s, 9 H), 2.22 (s, 9 H).

**Beispiel 8: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-(3,4-bis(2-methylpropoxy)phenyl)phenyl) - κ C]-
iridium(III)**

Eine Mischung von 8.92 g (10 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-bromphenyl) - κ C]-iridium(III), 19.9 g (75 mmol) 3,4-Bis(2-methylpropoxy)phenylboronsäure, 13.37 g (63 mmol) Tri-kaliumphosphat (wasserfrei) wurde mit einer Lösung von 182.62 mg (0.6 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin in 160 ml Dioxan und mit einer Lösung von 22.44 mg (0.1 mmol) Palladium(II)acetat in 160ml Toluol und 150ml Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wurde- unter gutem Rühren mit einem KPG-Rührer - 48 h auf 85°C erhitzt. Aufarbeitung analog zu Beispiel1. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.0 % nach ¹H-NMR und HPLC - betrug 12.03 g - 12.44 g entsprechend 91.5 - 94.6 %.

¹H-NMR (DMSO): [ppm] = 8.37 - 8.35 (br. m, 3H), 8.00 (br d, 3 H), 7.86 - 7.82 (br. m, 3 H), 7.56 - 7.55 (m, 3 H), 7.21 - 7.20 (m, 3 H), 7.16 - 7.14 (br. m, 6 H), 7.02 - 7.00 (m, 3 H), 6.95 - 6.93 (m, 3 H), 6.82 - 6.80 (m, 3 H), 3.82 (d, 6 H), 3.74 (d, 6 H), 2.01 (m, 6 H), 1.00 - 0.98 (m, 36 H).

Beispiel 9: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-(2',3',6', 7'-tetrakis(2-methylbutoxy)-9,9'-spiro-bifluoren)phenyl)- κ C]-iridium(III)

Eine Mischung von 8.92 g (10 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-bromphenyl)- κ C]-iridium(III), 30.0 g (42 mmol) 2',3',6', 7'-Tetrakis(2-methylbutoxy)-9,9'-spiro-bifluoren-2-boronsäure, 13.37 g (63 mmol) Tri-kaliumphosphat (wasserfrei) wurde mit einer Lösung von 182.62 mg (0.6 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin in 160 ml Dioxan und mit einer Lösung von 22.44 mg (0.1 mmol) Palladium(II)acetat in 160ml Toluol und 150ml Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wurde- unter gutem Rühren mit einem KPG-Rührer - 48 h auf 85°C erhitzt. Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.8 % nach $^1\text{H-NMR}$ - betrug 23.7 g entsprechend 93.1%.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): [ppm] = 7.85 (d, 3H), 7.837.78 (m, 6 H), 7.63(s, 3 H), 7.56 - 7.52 (m, 6 H), 7.41 - 7.40 (d, 3 H), 7.33 - 7.30 (m, 3 H), 7.21 (d, 6 H), 7.06 (m, 3 H), 6.92 - 6.90 (br, d, 6 H), 6.80 (m, 3 H), 6.70-6.53 (s br , 3 H), 6.64 (d, 3 H), 6.16 (d, 6 H), 3.85 (m, 6 H), 3.83 (m, 6 H), 3.40 (m, 12 H), 1.92 (m, 6 H), 1.68 (m, 12 H), 1.44-1.36 (m, 6 H), 1.33-1.27(m, 6 H), 1.13—1.07 (m, 6 H), 1.05-1.03 (m, 18 H), 0.97-0.94 (m, 18 H), 0.86-0.82 (m, 18 H), 0.81- 0.76 (m, 18 H).

2. Angaben zur Löslichkeit von Komplexen:

Verbindung	Aryl-Rest	Löslichkeit @20°C in Toluol, [g/L]	Kommentar
Ir(ppy) ₃	kein	<0,30	Vergleichsbeispiel
1	Phenyl	6,3	gem. Anmeldeschrift
2	<i>o</i> -tolyl	25	gem. Anmeldeschrift
7	2,5-Dimethylphenyl	32	gem. Anmeldeschrift
8	3,4-Bis(2-methyl-propoxy)phenyl	92	gem. Anmeldeschrift
34	Bis-3,4-(2-methyl-butoxyphenyl	126	gem. Anmeldeschrift

Tabelle 1. Löslichkeiten verschiedener erfindungsgemäßer Komplexe.

Wie man aus den Angaben leicht entnehmen kann, erhöht schon das Einfügen einer Phenylgruppe am Liganden (Übergang von der Grundverbindung Ir(ppy)₃ zur

Verbindung 1) die Löslichkeit um einen Faktor 20. Weitere Erhöhung kann, wie oben gezeigt, dann durch entsprechende Substitution am Arylrest erreicht werden.

3. Herstellung und Charakterisierung von Organischen Elektrolumineszenz-Vorrichtungen, die erfindungsgemäße Verbindungen enthalten:

Die Herstellung von LEDs erfolgte nach dem im folgenden skizzierten allgemeinen Verfahren. Dieses mußte natürlich im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation um optimale Effizienz bzw. Farbe zu erreichen) angepaßt werden.

3.1 Allgemeines Verfahren zur Herstellung von OLEDs

Nachdem man die ITO-beschichteten Substrate (z. B. Glasträger, PET-Folie) auf die richtige Größe zugeschnitten hat, werden sie in mehreren Reinigungsschritten im Ultraschallbad gereinigt (z.B. Seifenlösung, Millipore-Wasser, Isopropanol).

Zur Trocknung werden sie mit einer N₂-Pistole abgepustet und in einem Exsikkator gelagert. Vor der Beschichtung mit den organischen Filmen werden sie mit einem Ozon-Plasma-Gerät für ca. 20 Minuten behandelt. Es kann sich empfehlen, als erste organische Schicht eine polymere Lochinjektionsschicht zu verwenden. Dies ist in der Regel ein konjugiertes, leitfähiges Polymer, wie z. B. ein Polyanilinderivat (PANI) oder eine Polythiophenderivat (z. B. PEDOT, BAYTRON PTM der H.C. Starck). Diese wird dann durch Spin-Coaten (Lackschleudern) aufgebracht.

Die organischen Schicht(en) können nun durch verschiedenartige Methoden aufgebracht werden:

1. Zur Erzeugung der im Text genannten Hybridstrukturen können die Triplettemitter entweder als Reinschicht oder in Mischung mit anderen Verbindungen aus Lösung (z. B. durch Spin-Coaten) aufgebracht werden.
2. Es kann für einige der erfindungsgemäßen Verbindungen aber ebenfalls möglich sein, diese durch normales Vakuumprozessieren aufzubringen. Entsprechende Verfahren sind bereits vielfach dokumentiert, beispielsweise in der noch nicht offengelegten Anmeldeschrift DE 10215010.9.

Es wurden folgende OLEDs hergestellt und charakterisiert. Es sei darauf verwiesen, daß die entsprechenden Devices i. d. R. nicht optimiert sind (d. h. z. B. die Schichtdicken oder die exakten Zusammensetzungen wurden nicht variiert).

3.2 LED-Beispiele gemäß Typ 1 (Hybrid-OLEDs):

Es wurden die in Tabelle 1 wiedergegebenen OLEDs aus Lösung präpariert und untersucht. Die einzelnen Ergebnisse sind in der genannten Tabelle zusammengefaßt.

Es kamen dabei folgende weitere Verbindungen zum Einsatz:

PEDOT = leitfähiges Polythiophen-derivat (PEDOT = Poly((2,3-ethylendioxy)thiophen)); aufgebracht aus wässriger Dispersion, enthaltend PSSH (Polystyrolsulfonsäure); kommerziell erhältlich als BAYTRON B der BAYER AG, Leverkusen.

PVK = Poly-vinylcarbazol, bezogen von ALDRICH.

S-CBP = 2,2',7,7'-Tetrakis-(9-carbazolyl)-spiro-9,9'-bifluoren; synthetisiert aus 2,2',7,7'-Tetrabrom-spiro-9,9'-bifluoren und Carbazol gemäß der nicht-offengelegten Anmeldeschrift DE 10153450.7.

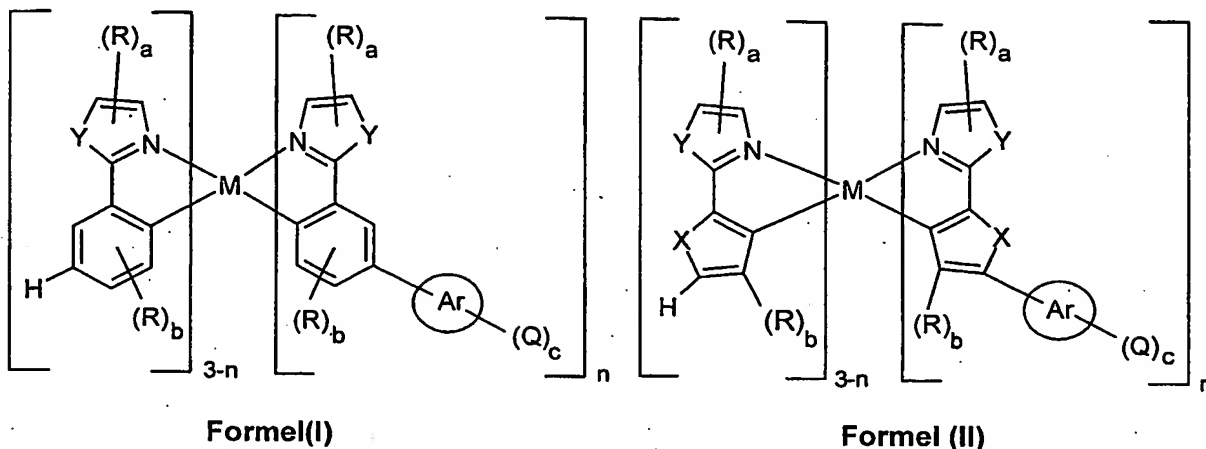
#	PEDOT [nm]	Org. Schicht [nm]	Verb. gem. Beispiel	Zusammen- setzung Org. Schicht	Beschichtung aus	Eff. [Cd/A] / U [V] @ 100 Cd/m ²	Eff. [Cd/A] / U [V] @ 800 Cd/m ²	Eff. [Cd/A] / U [V] @ 5000 Cd/m ²	λ_{\max} (EL) [nm] (CIE1931)
1	20	80	1	PVK : S-CBP : 1 80: 18 : 2	Chlorbenzol 20 mg/mL	11.6 / 11	17.4 / 13	22.2 / 15	525 (0.36/0.60)
2	20	80	7	PVK : S-CBP : 7 80: 18 : 2	Chlorbenzol 20 mg/mL	14.8 / 10	18.4 / 11	19.5 / 13	522 (0.37/0.59)
3	20	80	8	PVK : S-CBP : 8 80: 18 : 2	Chlorbenzol 20 mg/mL	20.8 / 11	24.3 / 13	24.4 / 15	530 (0.39/0.59)

Tabelle 2. Devicedaten von OLEDs, enthaltend erfindungsgemäße Komplexe.

Für diese nicht-optimierten LEDs sind die erreichten Effizienzen, besonders bei hohen Leuchtdichten, überraschend hoch. Was durch Optimierung (z. B. bessere Injektionsbedingungen) sicherlich noch erreicht werden kann, ist eine deutliche Verringerung der benötigten Spannungen.

Patentansprüche:

1. Verbindungen der Formel (I) und (II),



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- M Rh, Ir;
- X O, S, Se;
- Y S, O, R-C=C-R, R-C=N;
- R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR² - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- Ar eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen;
- Q ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten und steht für F, Cl, Br, I, CN, COOH, NH₂, OH, SH, NO₂, SO₃H, SiR₃ oder eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen

durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR²R³)⁺A⁻, oder -CONR⁴- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atome, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann;

A⁻ ein einfach geladenes Anion oder dessen Äquivalent;

R¹, R², R³, R⁴ sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

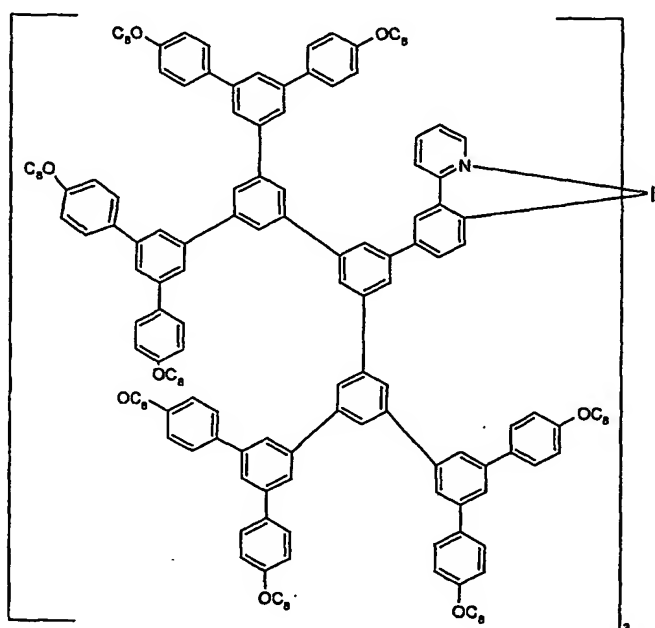
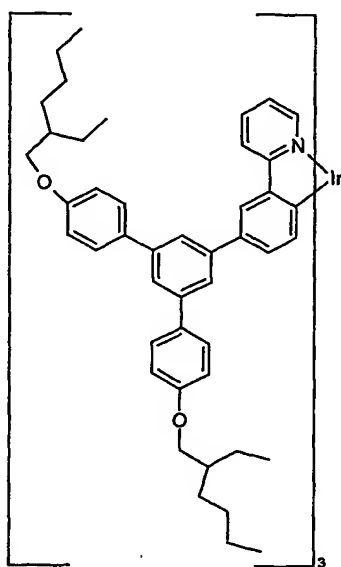
a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2,

b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1;

c ist 0 bis 15, bevorzugt 0, 1, 2, 3, 4 oder 5, besonders bevorzugt 0, 1 oder 2;

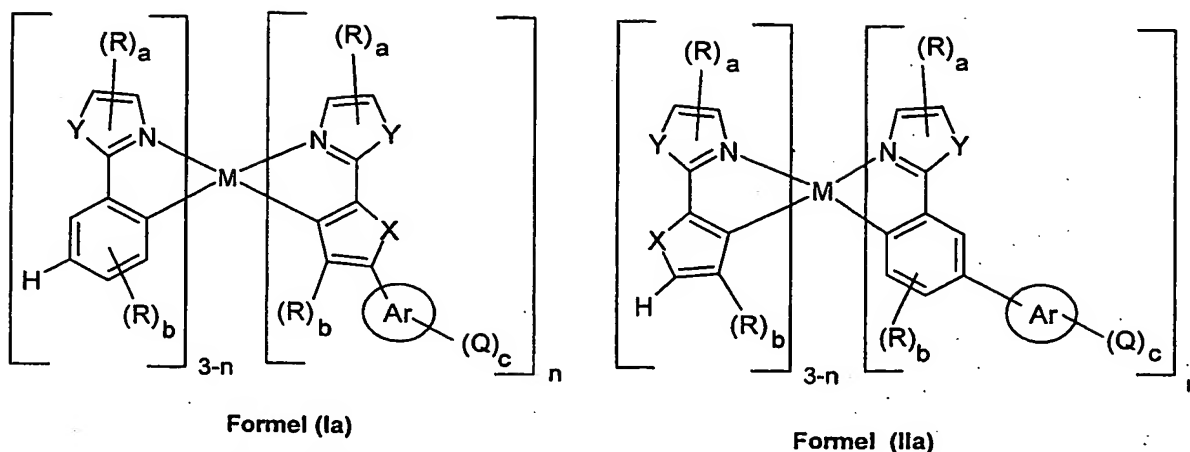
n ist 1, 2 oder 3;

ausgenommen die Verbindungen:



worin C₈ für 2-Ethylhexyl steht.

2. Verbindungen der Formel (Ia) und (IIa),



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- M Rh, Ir;
- X O, S, Se;
- Y S, O, R-C=C-R, R-C=N;
- R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- Ar eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen;
- Q ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten und steht für F, Cl, Br, I, CN, COOH, NH₂, OH, SH, NO₂, SO₃H, SiR₃ oder eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR²R³)⁺A⁻, oder -CONR⁴- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit

- 4 bis 14 C-Atome, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann;
- A^- ein einfach geladenes Anion oder dessen Äquivalent;
- R^1, R^2, R^3, R^4 sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
- a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2,
- b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1;
- c ist 0 bis 15, bevorzugt 0, 1, 2, 3, 4 oder 5, besonders bevorzugt 0, 1 oder 2;
- n ist 1, 2 oder 3.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1 und/oder 2 bei denen das Symbol Y = O, S bedeutet.
4. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß für Y= R-C=C-R, R-C=N- gilt.
5. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 Verbindungen dadurch gekennzeichnet, daß b = 0 gilt
6. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß für Ar = eine Arylgruppe gilt.
7. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß für Ar = eine Heteroarylgruppe gilt
8. Verbindungen gemäß den Ansprüchen 6 oder 7 dadurch gekennzeichnet, daß der Rest Ar für Benzol, Toluol, Xylol, Fluorbenzol, Difluorbenzol, Biphenyl, 1,2- bzw. 1,3- bzw. 1,4-Terphenyl, Tetraphenyl, Naphthyl, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, 1,3,5-Triphenylbenzol, Pyren, Perylen, Chrysen, Triptycen, [2.2]Paracyclophan, Pyridin, Pyridazin, 4,5-Benzo-pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,3,5-Triazin, Pyrrol, Indol, 1,2,5- bzw. 1,3,4-Oxadiazol, 2,2'- bzw. 4,4'-Diazabiphenyl, Chinolin, Carbazol, 5,10H-

Dihydro-phenazin, 10H-Phenoxazin, Phenothiazin, Xanthen, 9-Acridin, Furan, Benzofuran, Thiophen oder Benzothiophen steht.

9. Verbindungen gemäß den Ansprüchen 6 oder 7 dadurch gekennzeichnet, daß Ar für Carbazol, N-Alkylcarbazol, N-Alkyl-phenoxazine, Phenothiazin und/oder Xanthen steht.

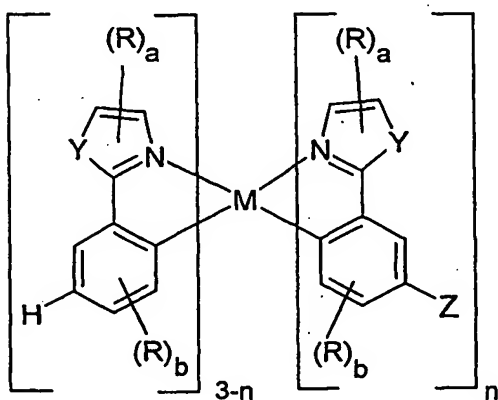
10. Verbindungen gemäß Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, daß Ar für Phenyl, 1- bzw. 2-Naphthyl, 1-, 2- bzw. 9-Anthracenyl steht.

11. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Anspruch 1 bis 10 dadurch gekennzeichnet, daß für Q = F, Cl, Br, CN, NO₂ SiR₃ oder eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, wobei eine oder mehrere benachbarte CH₂-Gruppe durch -CF₂- ersetzt sein kann, gilt.

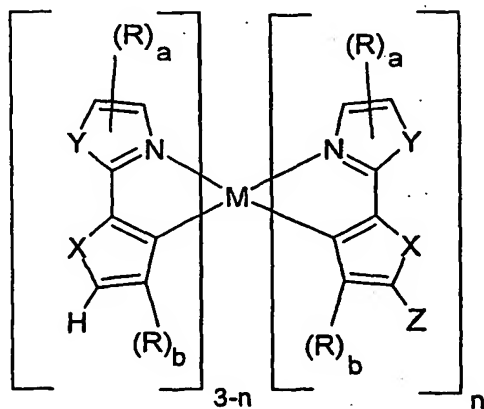
12. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 dadurch gekennzeichnet, daß für M= Ir gilt.

13. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 dadurch gekennzeichnet, daß c größer oder gleich 1 ist.

14. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß Anspruch 1, durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (III) bzw. (IV),



Formel (III)

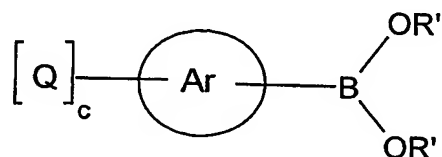


Formel (IV)

wobei die Symbole und Indizes M, X, Y, R, a, b und n die gleiche Bedeutungen wie in Anspruch 1 haben, und:

Z Cl, Br oder I ist,

mit einer Arylboronsäure oder einem Arylboronsäureester der Formel (V)



Formel (V)

wobei die Symbole und Indizes Q, Ar und c die gleiche Bedeutungen wie in Anspruch 1 haben, und:

R' sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei mehrere Substituenten R' ein mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können,

in einem Reaktionsmedium und in Gegenwart eines Übergangsmetalls bzw. einer Übergangsmetallverbindung, eines Phosphor-haltigen bzw. Stickstoff-haltigen Additivs und einer Base.

15. Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß, ihre Reinheit (mittels ^1H -NMR und/oder HPLC bestimmt) mehr als 99% beträgt.

16. Mischungen von einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I/Ia), und/oder (II/IIa) gemäß den Ansprüchen 1 und 2 mit nicht konjugierten, teilkonjugierten oder konjugierten Polymeren.

17. Mischung gemäß Anspruch 16 dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer aus der Gruppe Polyfluorene, Poly-spirobifluorene, Poly-para-phenylene, Poly-carbazole,

Poly-vinylcarbazole, Polythiophene oder auch aus Copolymeren, die mehrere der hier genannten Einheiten aufweisen, ausgewählt ist.

18. Mischungen gemäß den Ansprüchen 16 und/oder 17 dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer in organischen Lösemitteln löslich ist.

19. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 und/oder 2 in organischen Elektrolumineszenz- und/oder Phosphoreszenz-Vorrichtungen.

20. Verwendung der Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 2 und der Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 16, 17 und/oder 18 als Emissions-Schicht (EML) in organischen Elektrolumineszenz- und/oder Phosphoreszenz-Vorrichtungen.

21. Verwendung der Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 2 und der Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 16, 17 und/oder 18 in Solarzellen, in photovoltaischen Vorrichtungen, wie organischen Photodetektoren oder organischen Solarzellen, als in organischen ICs (organischen integrierten Schaltungen), in organischen Feld-Effekt-Transistoren (OTFT), in organischen Dünnschichttransistoren und in organischen-Feststofflasern.

22. Elektronisches Bauteil enthaltend die Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 2 und der Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 16, 17 und/oder 18.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

BEST AVAILABLE COPY